

Rec'd PCT/PTO 25.IIIN 2004

500161

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2003年7月17日 (17.07.2003)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 03/057777 A1

(51)国際特許分類:  
C08L 23/08, 83/04,  
C08K 5/5419, C09K 3/10, H01M 8/02

(21)国際出願番号:  
PCT/JP02/13659

(22)国際出願日:  
2002年12月26日 (26.12.2002)

(25)国際出願の言語:  
日本語

(26)国際公開の言語:  
日本語

(30)優先権データ:  
特願2001-400861  
2001年12月28日 (28.12.2001) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井  
化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP];  
〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 松永慎也 (MAT-  
SUNAGA, Shin-ya) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市  
千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 白田幸  
(HAKUTA, Takashi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市  
千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 川

崎 雅昭 (KAWASAKI, Masaaki) [JP/JP]; 〒299-0108 千  
葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba  
(JP). 工藤正嗣 (KUDO, Masashi) [JP/JP]; 〒251-0042  
神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株  
式会社内 Kanagawa (JP). 小島好文 (KOJIMA, Yoshi-  
fumi) [JP/JP]; 〒251-0042 神奈川県藤沢市辻堂新町  
4-3-1 エヌオーケー株式会社内 Kanagawa (JP). 仙  
田和久 (SENDA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒251-0042 神奈川  
県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社  
内 Kanagawa (JP).

(74)代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-  
0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号五反  
田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): JP, US.

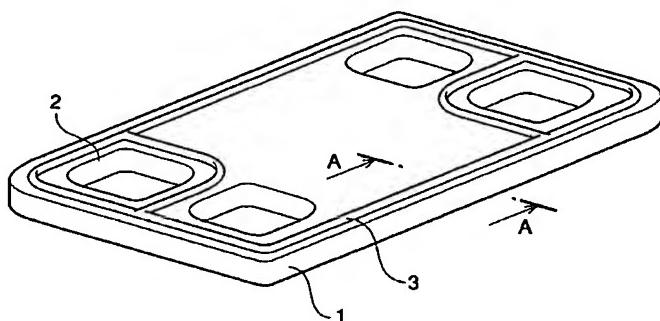
(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR FUEL-CELL SEALING PART, HARD-DISK-DRIVE TOPCOVER GASKET PART,  
OR WIRE CONNECTOR SEALING PART AND USE THEREOF

(54)発明の名称: 燃料電池シール部品、ハードディスクドライブトップカバーガasket部品または電線コネクター  
用シール部品用ゴム組成物およびその用途



(57) Abstract: A rubber composition which comprises an ethylene/α-olefin/unconjugated polyene copolymer [A], an organopolysiloxane [B] represented by  $R^1SiO_{(4-y)z}$ , and an SiH-containing compound [C] and optionally contains a catalyst [D] and a reaction inhibitor [E], the [A]/[B] being from 100/0 to 5/95 (by weight). The rubber composition is usable as a fuel-cell sealing part, hard-disk-drive topcover gasket part, or wire connector sealing part.

WO 03/057777 A1

[統葉有]



## (57) 要約:

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体〔A〕、  
R<sup>1</sup>, S i O<sub>(4-i)/2</sub>のオルガノポリシロキサン〔B〕、SiH基含有  
化合物〔C〕、任意に触媒〔D〕、反応抑制剤〔E〕を含有し、  
〔A〕：〔B〕 = 100 : 0~5 : 95 (重量比) である、ゴム組成物。

このゴム組成物は、燃料電池シール部品、ハードディスクドライブ  
トップカバーガスケット部品または電線コネクター溶シール部品に使  
用される。

## 明細書

燃料電池シール部品、ハードディスクドライブトップカバーガスケット部品または電線コネクター用シール部品用ゴム組成物およびその用途

## 技術分野

本発明は、燃料電池シール部品用ゴム組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、架橋速度が速く生産性に優れ、耐圧縮永久歪み性、ガスバリヤ性、耐酸性などの特性に優れる、燃料電池シール部品用ゴム組成物およびその用途に関する。

また、本発明は、ハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、電子機器、特に水分や埃の侵入を防ぐためのシール用途で低反力とクリーン性が要求される精密機器分野であるハードディスクドライブカバーとして装着されるガスケットで、高性能（高回転）や車載用の高温環境下で使用されるハードディスクドライブ（HDD）に関する。

さらに、本発明は、電線コネクター用シール部品用ゴム組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、特に自動車用の電線コネクター用シール材料として用いられるゴム組成物およびその用途に関する。

## 背景技術

燃料電池は、水の電気分解の逆反応、すなわち水素と酸素を化学的に反応させることにより直接電気を取り出す効率的でクリーンな発電システムであり、近年、自動車や家庭用の新しいエネルギー・システムとして注目されている。燃料電池のセルシール部品などとしては、耐熱性、耐酸性、耐気体透過性および高速成形性に優れた、低コストな材料が求められており、現状では、耐熱性、耐酸性からはフッ素ゴムが、耐気体透過性からはブチルゴムが、耐熱性と成形性からはシリコーンゴムが、それぞれ適用されているが、高速成形性の要求に対しては、通常の材料では不十分で、この場合、液状のシリコーンゴムを用い、LIM (Liquid Injection Molding) 成形を適用した方法などが考えられている。

しかしながら、シリコーンゴムは、耐熱性、高速成形性には優れているものの、耐酸性、耐気体透過性に劣っており、現状の燃料電池は発電性能が低いため、その改良検討が進められており、今後発電性能が高められるにつれセル内などの反応温度が高くなる傾向にある。そのため、シール材料に対してもより高温での性能が要求されている。

そこで、本願発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究し、特定のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A]、特定のオルガノポリシロキサン [B]、SiH基を1分子中に2個以上持つSiH基含有化合物 [C]、および必要に応じて触媒 [D]、反応抑制剤 [E] からなるゴム組成物が、高速成形に優れており、耐熱性、耐酸性および耐気体透過性に優れた燃料電池シール部品に好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

また、電子機器製品の用途においては、近年、電子機器製品の小型化、高性能化に伴ない、構成部品の大きさを小さく、薄くすることが求められている。構成部品を小さくすると、製造工程上の組立作業性が悪くなるため、種々の部品の一体化、複合化が求められている。また同時に電子機器製品に要求されるシール性、アウトガス性、品質等の特性の向上も求められている。

たとえば電子記憶装置、特にハードディスクドライブ用のガスケットは、ゴム単体や発泡ウレタンシートをステンレスやアルミニウム等の金属カバーに挟む形で取付けられている。ステンレス等の金属カバーにゴム材料（主にフッ素ゴム）を一体化することで組付け作業が良好となるため、ゴムと金属を接着剤で接合することも提案されている（特許第2517797号公報）。また、これと同様な方法でゴム材料としてE P D Mを用いたものも実用化されている。

しかしながら、近年の製品の小型化、カバーの軽量化・薄肉化の中で、シール部品であるガスケット材料にも低反力化（低硬度化）が求められている。カバーが軽量化・薄肉化されると、製品を組付けた際にガスケットの硬度（反力）が高い場合、カバーの方が変形しシール性が劣る傾向にある。

また上記以外にも、ガスケット材料が、スチレン系熱可塑性エラストマーからなるものが提案されている（特許第2961068号公報）。この公報には、スチレン系熱可塑性エラストマーは、ゴム材料に比べ加硫工程が不要なため、工程の簡略化可能のこと、および材料のリサイクルが可能でコストダウンができることが示されている。

この手法においては、細く、柔らかく、粘着しやすいガスケットを何らかの方法で予め固定して置かないと、実際のハードディスクドライブ組付け作業では非常に作業性が悪いものとなる。この手法においてその対策として、枠体と称するものにスチレン系エラストマーのガスケットを予め射出成形にて作製し、後からハードディスクドライブ等の箱体、蓋体の間に組付け一体化しようとするものであるが、結局、枠体と称する第三のものが必要になってくる。また、近年のハードディスクドライブの高性能化（高回転数）による発熱、および自動車等の車載用に採用されることにより使用環境としてより高温下（特に80℃以上）に曝される傾向にある。このような場合、従来のスチレン系熱可塑性エラストマーでは、性能的に限界がきていた。つまり、高温下において長期間締め付けていた場合、スチレン系熱可塑性エラストマー製ガスケットの永久変形によりシール性が不足するという状態になる。基本的に熱可塑性エラストマーではその特性上、高温下でゴムと比べ永久変形が大きくなる傾向がある。

したがって、ハードディスクドライブ用カバーガスケットとしては、シール性向上のために硬度が低く、高温下でもシール性を維持するために熱硬化型エラストマーであり、容易に効率よく生産ができるようにカバーと一体成形できるものが望まれている。

そこで、本発明者らは、製品の小型化、カバーの軽量化・薄肉化に対応するためガスケットが高温性能の向上、製造工程の簡略化（製作容易化）、シール性向上、品質の向上可能なハードディスクドライブ用カバーについて鋭意研究し、カバーとガスケットとを接

着剤で一体化する際に、ガスケットとして後述する特定の組成よりなるゴム組成物からなるガスケットを用いた場合に、高温下におけるシール性が向上すること、更にこのガスケットに、接着剤を塗布したカバーをインサートする成形によりガスケットとカバーとを一体化させることも可能で、しかも、目的の製造工程の簡略化を達成できることも見出し、本発明を完成するに至った。

ところでまた、電線コネクターの用途においては、電線コネクターは、電線同士を接続、分岐させるために使用され、また、これらを簡便に行なうことを目的にワンタッチで接続が可能なようにオス・メス一対の樹脂製枠と電線およびシール材料とで構成されている。シール材料は、電線・樹脂製枠間の主にダストシールとして用いられる。

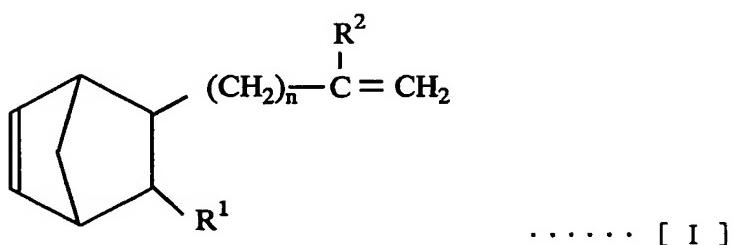
この種の用途に用いられる電線コネクター用シール材料には、細い電線に対するシール性と挿入性が必要とされ、従来は、低硬度でオイルブリードタイプのシリコーンゴムやニトリルゴムが用いられている。

しかしながら、これらのゴムは、主にシリコーンオイルを可塑剤として含有しており、これらの可塑剤が使用中に電気接点に付着（主に、シロキサンと呼ばれるシリコーンオイルの低分子量成分が原因と言われている）し、その結果、電気接点の絶縁化による通電の不具合が発生するという問題がある。

そこで、本願発明者らは、上記問題を解決すべく銳意研究し、特定のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体【A】、

特定のオルガノポリシロキサン [B]、SiH基を1分子中に2個以上持つSiH基含有化合物[C]、および必要に応じて触媒[D]、反応抑制剤[E]からなるゴム組成物が、高速成形に優れており、上記電気接点の絶縁化による通電の不具合の発生の防止した電線コネクター用シール部品に好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

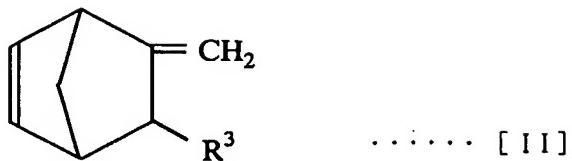
なお、WO 00/55251の国際公開公報には、燃料電池シール部品用ではないが、下記一般式[I]または[II]で表わされる少なくとも一種のノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムと、SiH基を1分子中に少なくとも2個持つSiH基含有化合物とを含有してなる、特定のゴム組成物を架橋可能な密封シールパッキン用ゴム組成物とする発明が開示されている。



[式中、nは0ないし10の整数であり、

R<sup>1</sup>は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。]



[式中、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。]

### 発明の目的

本発明の目的は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、耐熱性、耐酸性および耐気体透過性（ガスバリヤ性）に優れた燃料電池シール部品を調製し得る、高速成形性に優れた架橋可能なゴム組成物、そのゴム組成物を架橋して得られる燃料電池シール部品、そのゴム組成物からなる燃料電池シール材およびその部品を有する燃料電池を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、低硬度で耐熱性および圧縮永久歪み特性に優れ、しかも、長期にわたってシール性に優れたハードディスクドライブトップカバーガスケット部品を調製し得る、高速成形性に優れた架橋可能なゴム組成物、そのゴム組成物を架橋して得られるハードディスクドライブトップカバーガスケット部品、そのゴム組成物からなるハードディスクドライブトップカバーガスケット材およびその部品を有するハードディスクドライブ（HDD）を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、低硬度のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体系のゴム組成物を電線コネクター用シ

ール材料として使用することにより、オイルブリードもなく電線のシール性と挿入性に優れた架橋可能なゴム組成物、そのゴム組成物を架橋して得られる電線コネクター用シール部品、そのゴム組成物からなる電線コネクターシール材およびその部品を有する自動車用電線コネクターを提供することにある。

### 発明の開示

本発明に係る燃料電池シール部品、ハードディスクドライブトップカバーガスケット部品または電線コネクター用シール部品用ゴム組成物は、

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体〔A〕と、  
平均組成式（I）： $R^1(SiO_{(4-t)/2})$ （式（I）中、 $R^1$ は非置換または置換の一価炭化水素基を示し、tは1.9～2.1の数である。）のオルガノポリシロキサン〔B〕と、

SiH基含有化合物〔C〕と  
を含有してなり、〔A〕：〔B〕が重量比で100：0～5：95であることを特徴としている。

前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体〔A〕は、通常、

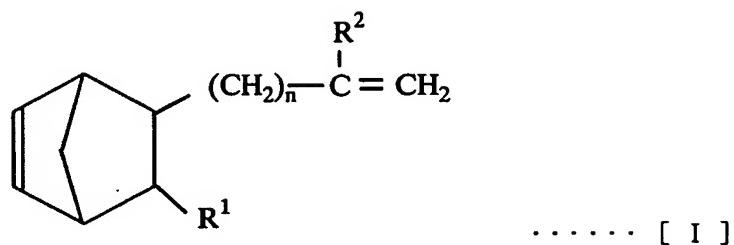
(i) エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの質量比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）が35/65～95/5の範囲にあり、

(ii) ヨウ素価が0.5～5.0の範囲にあり、

(iii) 135℃のデカリン溶液中で測定した極限粘度[η]が

0.01～5.0d1/gの範囲にあり、

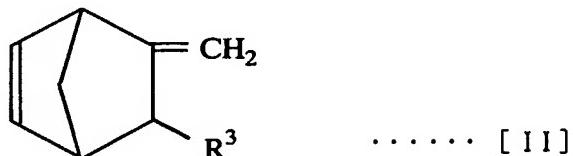
(iv) 非共役ポリエンが、下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種のノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有する。



[式 [I] 中、nは0ないし10の整数であり、

R<sup>1</sup>は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。]



[式 [II] 中、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。]

前記ゴム組成物は、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] 、上記オルガノポリシロキサン [B] 、SiH基含有化合物 [C] の他に、触媒 [D] 、さらには必要に応じて反応抑制剤 [E] を含有させることができる。

前記SiH基含有化合物 [C] としては、通常、SiH基を1分子

中に少なくとも 2 個以上持つ化合物が用いられる。

上記ゴム組成物では、前記 SiH 基含有化合物 [C] が、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] とオルガノポリシロキサン [B] との合計 100 重量部に対して、0.1 ~ 10 0 重量部の量で含まれていることが好ましい。

また、前記 SiH 基含有化合物 [C] が、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] と、オルガノポリシロキサン [B] とに含まれる脂肪族不飽和結合 1 個当たり、珪素原子に結合した水素原子を 0.2 ~ 10 個与える量で含んでいることが好ましい。

前記触媒 [D] としては、白金系触媒が好ましく用いられる。

本発明に係る燃料電池シール材、ハードディスクドライブトップカバーガスケット材または電線コネクターシール材は、前記の、本発明に係る燃料電池シール部品、ハードディスクドライブトップカバーガスケット部品または電線コネクター用シール部品用ゴム組成物からなることを特徴としている。

本発明に係る燃料電池シール部品は、前記の、本発明に係る燃料電池シール部品用ゴム組成物から得られることを特徴としている。

また、本発明に係る燃料電池シール部品は、本発明に係る燃料電池シール部品用ゴム組成物から LIM 成形、射出成形または圧縮成形により得られるものであってもよい。

本発明に係る燃料電池は、上記いずれかに記載の燃料電池シール部品を有している。

本発明に係るハードディスクドライブトップカバーガスケット部品は、前記の、本発明に係るハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物から得られることを特徴としている。

また、本発明に係るハードディスクドライブトップカバーガスケット部品は、本発明に係るハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物からLIM成形、射出成形または圧縮成形により得られるものであってもよい。

本発明に係るハードディスクドライブトップカバーガスケット部品は、ハードディスクドライブトップカバーとガスケットが接着剤により一体化されていることが望ましい。

本発明に係るハードディスクドライブは、上記いずれかに記載のハードディスクドライブトップカバーガスケット部品を有している。

前記の、本発明に係る電線コネクター用シール部品用ゴム組成物としては、45以下のデュロA硬さを示す低硬度の硬化物が得られるゴム組成物が好ましい。

本発明に係る電線コネクター用シール部品は、前記の、本発明に係る電線コネクター用シール部品用ゴム組成物から得られることを特徴としている。

本発明に係る自動車用電線コネクターは、前記の、本発明に係る電線コネクター用シール部品用ゴム組成物から得られるシール部品を有することを特徴としている。

本発明によれば、耐熱性、耐酸性および耐気体透過性（ガスバリヤ性）に優れた燃料電池シール部品を調製し得る、高速成形性に優

れた架橋可能なゴム組成物、そのゴム組成物を架橋して得られる燃料電池シール部品、そのゴム組成物からなる燃料電池シール材およびその部品を有する燃料電池を提供することができる。

また、本発明によれば、低硬度で耐熱性および圧縮永久歪み特性に優れ、しかも、長期にわたってシール性に優れたハードディスクドライブトップカバーガスケット部品を調製し得る、高速成形性に優れた架橋可能なゴム組成物、そのゴム組成物を架橋して得られるハードディスクドライブトップカバーガスケット部品、そのゴム組成物からなるハードディスクドライブトップカバーガスケット材およびその部品を有するハードディスクドライブを提供することができる。

さらに、本発明によれば、低硬度のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体系のゴム組成物を電線コネクター用シール材料として使用することにより、オイルブリードもなく電線のシール性と挿入性に優れた架橋可能なゴム組成物、そのゴム組成物を架橋して得られる電線コネクター用シール部品、そのゴム組成物からなる電線コネクターシール材およびその部品を有する自動車用電線コネクターを提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、燃料電池用セパレーター一体型セルシール部品の一例を示す斜視図である。

図2は、図1におけるA-Aにおける模式断面図である。

図3は、実施例9～12および比較例4、5で行なったシール試

験で使用した試験片の断面図である。

図4は、図3に示す試験片を用いて行なったシール試験を説明するための概略図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る燃料電池シール部品、ハードディスクドライブトップカバーガスケット部品または電線コネクター用シール部品用ゴム組成物およびその用途について具体的に説明する。

まず、本発明に係る燃料電池シール部品、ハードディスクドライブトップカバーガスケット部品または電線コネクター用シール部品用ゴム組成物について説明する。

#### 〔ゴム組成物〕

本発明に係る燃料電池シール部品、ハードディスクドライブトップカバーガスケット部品または電線コネクター用シール部品用ゴム組成物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]と、

平均組成式(I)： $R^1(SiO_{(4-t)/2})$  (式(I)中、 $R^1$ は非置換または置換の一価炭化水素基を示し、tは1.9～2.1の数である。)のオルガノポリシロキサン[B]と、

$SiH$ 基含有化合物[C]好ましくは $SiH$ 基を1分子中に少なくとも2個以上持つ $SiH$ 基含有化合物[C]と

を含有し、必要に応じて触媒[D]、さらには反応抑制剤[E]を含有している。

そして、このゴム組成物は、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]とオルガノポリシロキサン[B]との重量比([A]：

[B] ) が 100 : 0 ~ 5 : 95 であり、より好ましくは 100 : 0 ~ 60 : 40、さらに好ましくは 100 : 0 ~ 70 : 30 (但し、[A] + [B] = 100 重量部とする。) であることが望ましい。本発明では、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] とオルガノポリシロキサン [B] との重量比 ([A] : [B] ) が 100 : 0 である様も、1 つの様である。

また、このゴム組成物は、架橋可能な組成物であることが好ましい。

#### (エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] )

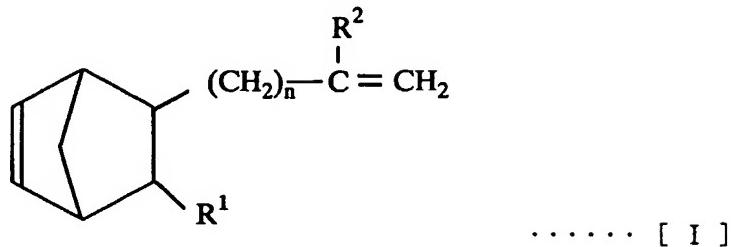
本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] は、エチレンと、炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとの共重合体である。そして、好ましい様においては、このエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] は、ランダム共重合体であることが望ましい。

このような炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントаден、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数 3 ~ 10 の  $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

これらの  $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記の一般式 [I] または [II] で

表わされるノルボルネン化合物である。



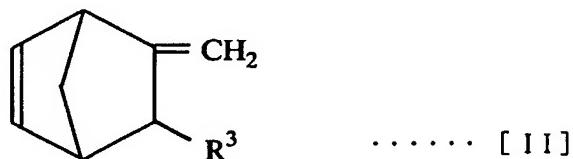
一般式 [I]において、nは0ないし10の整数であり、

R'は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

$R^1$  の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

$R^2$ は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。

$R^2$  の炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基の具体例としては、上記  $R^1$  の具体例のうち、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基が挙げられる。



一般式 [II]において、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。

$R^3$ のアルキル基の具体例としては、上記 $R^1$ のアルキル基の具体例と同じア

ルキル基を挙げることができる。

上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセシル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2-ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メ

チル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

上記のような諸成分からなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの質量比（エチレン／ $\alpha$ -オレフィン）

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]は、(a) エチレンから導かれる単位と、(b) 炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン（以下単に $\alpha$ -オレフィンということがある）から導かれる単位とを、35/65～95/5、好ましくは40/60～90/10、好ましくは45/55～85/15、特に好ましくは50/50～80/20の質量比[(a) / (b)]で含有している。

この質量比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] のヨウ素価は、0.5～5.0 (g/100g)、好ましくは1～4.5 (g/100g)、より好ましくは1～4.3 (g/100g)、特に好ましくは3～4.0 (g/100g)である。

このヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋効率の高いゴム組成物が得られ、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性（＝耐熱老化性）に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が上記範囲を超えると（特に5.0を超えると）、架橋密度が高くなり過ぎて引張伸びなどの機械特性が低下することがある。

### (iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] の135°Cデカリン中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] は、0.01～5.0 dL/g、好ましくは0.03～4.0 dL/g、さらに好ましくは0.05～3.5 dL/g、特に好ましくは0.07～3.0 dL/gであることが望ましい。さらに、本発明に係るゴム組成物をLIM成形に適用する場合には、そのエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] の135°Cデカリン中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] は、0.01～1.5 dL/g、好ましくは0.03～1.3 dL/g、さらに好ましくは0.05～1.2 dL/g、特に好ましくは0.07～1.1 dL/gであることが望ましい。極限粘度の上限が0.5 dL/g以下、好ましくは0.3 dL/g未満である態様は、特にLIM成形にとって好ましい1つの態様である。

この極限粘度 [ $\eta$ ] が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体

[A] は、「ポリマー製造プロセス（（株）工業調査会、発行p. 365～378）もしくは本願出願人の出願に係る特開平9-71617号公報、特開平9-71618号公報、特開平9-208615号公報、特開平10-67823号公報、特開平10-67824号公報、特開平10-110054号公報などに記載されているような従来公知の方法により調製することができる。

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] の製造の際に用いられるオレフィン重合用触媒としては、

バナジウム(V)、ジルコニウム(Zr)、チタニウム(Ti)等の遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物(有機アルミニウムオキシ化合物)とかなるチーグラー触媒、あるいは元素の周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物とかなるメタロセン触媒が特に好ましく用いられる。

また、下記の化合物(H)および(I)を主成分として含有する触媒を用いてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]を調製すると、沸騰キシレン不溶解分が1%以下のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]が得られるので好ましい。

すなわち、キシレン不溶解分が1%以下のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]は、下記化合物(H)および(I)を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30～60℃、特に30～59℃、重合圧力4～12kgf/cm<sup>2</sup>、特に5～8kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比(非共役ポリエン/エチレン)0.01～0.2の条件で、エチレンと、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンと、上記一般式[I]または[II]で表わされるノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

(H)  $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$  (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1～3の整数である)で表わされる可溶性バナジウム化合物、または $\text{VX}_4$  (Xはハロゲン原子である)で表わされるバナジウム化合物。

上記可溶性バナジウム化合物(H)は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式  $\text{VO}(\text{OR})_a\text{X}_b$  または  $\text{V}(\text{OR})_c\text{X}_d$  (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a + b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c + d \leq 4$ )で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。

より具体的には、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{iSO}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VOBr}_3$ 、 $\text{VC}_14$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VC}_13 \cdot 2\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{OH}$ などを例示することができる。

(I)  $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$  ( $\text{R}'$ は炭化水素基であり、 $\text{X}'$ はハロゲン原子であり、mは1～3である)で表わされる有機アルミニウム化合物。

上記有機アルミニウム化合物(I)としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$\text{R}'_{0.5}\text{Al}(\text{OR}')_{0.5}$  などで表わされる平均組成を有する部分的にアル

コキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミド等のアルキルアルミニウムジハライド等の部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリド等の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミド等の部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

本発明において、上記化合物（H）のうち、 $\text{VOC}_1{}_3$ で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物（I）のうち、 $\text{A}{}_1(\text{OC}_2\text{H}_5){}_2\text{C}{}_1/\text{A}{}_1{}_2(\text{OC}_2\text{H}_5){}_3\text{C}{}_1{}_3$ とのブレンド物（ブレンド比は1/5以上）を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出（溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325）後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]が得られるので好ましい。

（オルガノポリシロキサン[B]）

オルガノポリシロキサン [B] は、本発明のゴム組成物中にあって、耐熱老化性を向上させるという作用を有し、得られる燃料電池シール部品、ハードディスクドライブトップカバーガスケット部品、電線コネクター用シール部品の耐熱老化性向上に寄与し、下記平均組成式（I）で示されるものである。



上記式（I）における  $R'$  は非置換又は置換の一価炭化水素基を表し、通常炭素数 1～10、特に好ましくは 1～8 の一価炭化水素基で、具体的には、

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシリル基、オクチル基等のアルキル基；

シクロペンチル基、シクロヘキシリル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基；

シクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基；

ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；

あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部が塩素原子、フッ素原子、シアノ基などの有機基で置換されたハロゲン化炭化水素基；

シアノ化炭化水素基；

等が例示される。

特に、該オルガノポリシロキサンの主鎖がジメチルシロキサン単位からなるものあるいはこのジメチルポリシロキサンの主鎖の一部にフェニル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等を有するジフェニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシロキサン単位等を導入したものなどが好適である。

この場合、オルガノポリシロキサン [B] は、1 分子中に 2 個以上のアルケニル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基を有するものが好ましく、 $R'$

中0.01～20モル%、特に0.02～10モル%がかかる脂肪族不飽和基、特にビニル基であることが好ましい。

この脂肪族不飽和基は、分子鎖末端でも、分子鎖の途中でも、その両方にあってもよいが、少なくとも分子鎖末端にあることが好ましい。

なお、式(I)中、tは1.9～2.1の正数である。

本発明に用いるオルガノポリシロキサンは、分子鎖末端がトリメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチルヒドロキシシリル基、ジメチルビニルシリル基、トリビニルシリル基等で封鎖されたものを挙げることができる。

本発明に用いるオルガノポリシロキサンとして、特に好ましいものは、メチルビニルポリシロキサン、メチルフェニルビニルポリシロキサン、メチルトリフルオロプロピルビニルポリシロキサン等を挙げることができる。

このようなオルガノポリシロキサンは、例えば、オルガノハロゲノシランの1種又は2種以上を(共)加水分解縮合することにより、あるいは環状ポリシロキサン(シロキサンの3量体あるいは4量体など)をアルカリ性又は酸性の触媒を用いて開環重合することによって得ることができる。これらは基本的に直鎖状のジオルガノポリシロキサンであるが、分子構造の異なる2種又は3種以上の混合物であってもよい。

なお、上記オルガノポリシロキサンの粘度は、25℃で100センチストークス(cSt)以上が好ましく、特に好ましくは100,000～100,000,000cStである。

オルガノポリシロキサンの重合度は100以上が好ましく、特に好ましくは3,000～20,000である。

#### (SiH基含有化合物[C])

本発明で用いられるSiH基含有化合物[C]は、エチレン・α-

オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] および／またはオルガノポリシロキサン [B] と反応し、架橋剤として作用する。この SiH 基含有化合物 [C] は、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状構造あるいは三次元網目状構造の樹脂状物などでも使用可能であるが、1 分子中に少なくとも 2 個以上のケイ素原子に直結した水素原子、すなわち SiH 基を含んでいることが必要である。

このような SiH 基含有化合物 [C] としては、通常、下記の一般組成式



で表わされる化合物を使用することができる。

上記一般組成式において、R<sup>4</sup>は、脂肪族不飽和結合を除く、炭素原子数 1 ~ 10、特に炭素原子数 1 ~ 8 の置換または非置換の 1 価炭化水素基であり、このような 1 価炭化水素基としては、前記一般式 [I] の R<sup>1</sup> に例示したアルキル基の他に、フェニル基、ハロゲン置換のアルキル基たとえばトリフロロプロピル基を例示することができる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

また、b は、 $0 \leq b < 3$ 、好ましくは  $0.6 < b < 2.2$ 、特に好ましくは  $1.5 \leq b \leq 2$  であり、c は、 $0 < c \leq 3$ 、好ましくは  $0.002 \leq c < 2$ 、特に好ましくは  $0.01 \leq c \leq 1$  であり、かつ、b + c は、 $0 < b + c \leq 3$ 、好ましくは  $1.5 < b + c \leq 2.7$  である。

この SiH 基含有化合物 [C] は、1 分子中のケイ素原子数が好ましくは 2 ~ 1000 個、特に好ましくは 2 ~ 300 個、最も好ましくは 4 ~ 200 個のオルガノハイドロジエンポリシロキサンであり、具体的には、

1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1,3,5,7,8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等のシロキサンオリゴマー；

分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、 $R^{4_2}(H)SiO_{1/2}$  単位と  $SiO_{4/2}$  单位とからなり、任意に  $R^{4_3}SiO_{1/2}$  单位、 $R^{4_2}SiO_{2/2}$  单位、 $R^4(H)SiO_{2/2}$  单位、 $(H)SiO_{3/2}$  または  $R^4SiO_{3/2}$  单位を含み得るシリコーンレジンなどを挙げることができる。

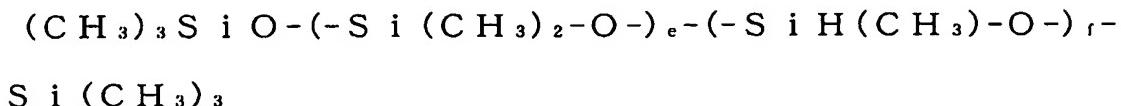
分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、

フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



[式中の d は 2 以上の整数である。]

分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。

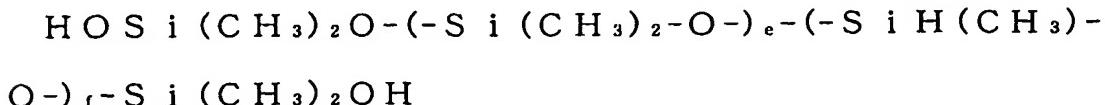


[式中の e は 1 以上の整数であり、 f は 2 以上の整数である。]

分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



[式中の e は 1 以上の整数であり、 f は 2 以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



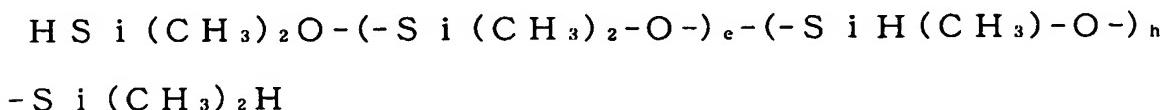
[式中の e は 1 以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



[式中の e は 1 以上の整数である。]

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体としては、たとえば下式で示される化合物、さらには下式においてメチル基の一部または全部をエチル基、プロピル基、フェニル基、トリフロロプロピル基等で置換した化合物などが挙げられる。



[式中の e および h は、それぞれ 1 以上の整数である。]

このような化合物は、公知の方法により製造することができ、た

とえばオクタメチルシクロテトラシロキサンおよび／またはテトラメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となり得るヘキサメチルジシロキサンあるいは1,3-ジハイドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどの、トリオルガノシリル基あるいはジオルガノハイドロジエンシロキシ基を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に、-10℃～+40℃程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

SiH基含有化合物[C]は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]とオルガノポリシロキサン[B]との合計([A]+[B])100重量部に対して、0.1～100重量部、好ましくは0.1～75重量部、より好ましくは0.1～50重量部、さらに好ましくは0.2～30重量部、さらにより好ましくは0.2～20重量部、特に好ましくは0.5～10重量部、最も好ましくは0.5～5重量部の割合で用いられる。上記範囲内の割合でSiH基含有化合物[C]を用いると、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、架橋密度が適度で強度特性および伸び特性に優れた架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100重量部を超える割合でSiH基含有化合物[C]を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

また、SiH基含有化合物[C]が、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]([A]成分)とオルガノポリシロキサン[B]([B]成分)とに含まれる脂肪族不飽和結合(アルケニル基及びジエン基など)1個に対し、ケイ素原子に結合した

水素原子 ( $\equiv SiH$  基) の割合が 0.2 ~ 1.0 の範囲が適當であり、好ましくは 0.7 ~ 5 となるような範囲が適當である。0.2 より少ないと架橋が十分でなく、十分な機械的強度が得られないことがあり、また、1.0 より多いと硬化後の物理特性が低下し、特に耐熱性と圧縮永久歪みが著しく劣化することがある。

#### (触媒 [D])

本発明で任意成分として用いられる触媒 [D] は、付加反応触媒であり、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] 成分のアルケニル基などおよび／またはオルガノポリシロキサン [B] 成分のアルケニル基などと、 $SiH$  基含有化合物 [C] の $SiH$  基との付加反応（アルケンのヒドロシリル化反応など）を促進するものである。

該触媒 [D] としては、通常、たとえば白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族元素よりなる付加反応用触媒が用いられるが、本発明においては、白金系触媒が好ましい。白金系触媒を含めて、触媒 [D] としては、周期律表 8 族元素金属、特に好ましくは白金と、ビニル基および／またはカルボニル基を含む化合物との錯体を用いることが望ましい。

カルボニル基を含む化合物としては、カルボニル、オクタナル等が好ましい。これらと白金との錯体としては、具体的には、白金-カルボニル錯体、白金-オクタナル錯体、白金-カルボニルブチル環状シロキサン錯体、白金-カルボニルフェニル環状シロキサン錯体などが挙げられる。

ビニル基を含む化合物としては、ビニル基含有オルガノシロキサ

ンが好ましい。これらと白金との錯体としては、具体的には、白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金－ジビニルテトラエチルジシロキサン錯体、白金－ジビニルテトラプロピルジシロキサン錯体、白金－ジビニルテラブチルジシロキサン錯体、白金－ジビニルテラフェニルジシロキサン錯体が挙げられる。

ビニル基含有オルガノシロキサンの中でも、ビニル基含有環状オルガノシロキサンが好ましい。これらと白金との錯体としては、白金－ビニルメチル環状シロキサン錯体、白金－ビニルエチル環状シロキサン錯体、白金－ビニルプロピル環状シロキサン錯体が挙げられる。

ビニル基含有オルガノシロキサンは、それ自体を金属に対する配位子としてもよいが、他の配位子を配位させる際の溶媒として用いてもよい。ビニル基含有オルガノシロキサンを溶媒として用い、前述のカルボニル基を含む化合物を配位子とする錯体は、本発明の触媒[D]として、特に好ましい。

このような錯体としては、具体的には、白金－カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液、白金－カルボニル錯体のビニルエチル環状シロキサン溶液、白金－カルボニル錯体のビニルプロピル環状シロキサン溶液、白金－カルボニル錯体のジビニルテトラメチルジシロキサン溶液、白金－カルボニル錯体のジビニルテトラエチルジシロキサン溶液、白金－カルボニル錯体のジビニルテラブチルジシロキサン溶液、白金－カルボニル錯体のジビニルテラフェニルジシロキサン溶液が挙げられる。

これらの錯体からなる触媒は、ビニル基および／またはカルボニル基を含む化合物以外の成分を更に含んでいてもよい。たとえばビニル基および／またはカルボニル基を含む化合物以外の溶媒を含んでいてもよい。これらの溶媒としては、各種アルコールや、キシレン等を挙げができるが、これらに制限されるものではない。

アルコールとしては、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシリアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール等の脂肪族飽和アルコール類；

アリルアルコール、クロチルアルコール等の脂肪族不飽和アルコール類；

シクロペンタノール、シクロヘキサノール等の脂環式アルコール類；

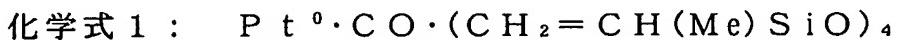
ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等の芳香族アルコール類；

フルフリルアルコール等の複素環式アルコール類などが挙げられる。

アルコールを溶媒として用いた例として、白金－オクタナル／オクタノール錯体が挙げられる。これらの溶媒を含むことにより、触

媒の取扱いや、ゴム組成物への混合が容易になる等の利点が生ずる。

以上に挙げた各種触媒のうちで、白金－カルボニル錯体のビニルメチル環状シロキサン溶液（中でも下記化学式1で示される錯体が好ましい）、白金－ビニルメチル環状シロキサン錯体（中でも化学式2で示される錯体が好ましい）、白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（中でも化学式3で示される錯体が好ましい）、白金－オクタナル／オクタノール錯体等が実用上好ましく、その中でも、白金－カルボニルビニルメチル環状シロキサン錯体が特に好ましい。



これらの触媒に含まれる周期律表8族元素金属（好ましくは白金）の割合は、通常0.1～10重量%、好ましくは1～5重量%、さらに好ましくは2～4重量%、特に好ましくは2.5～3.5重量%である。

触媒[D]は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]とオルガノポリシロキサン[B]との合計([A]+[B])に対して、0.1～100,000重量ppm、好ましくは0.1～10,000重量ppm、さらに好ましくは1～5,000重量ppm、特に好ましくは5～1,000重量ppmの割合で用いられる。

上記範囲内の割合で触媒[D]を用いると、架橋密度が適度で、

強度特性および伸び特性に優れる架橋ゴム成形体を形成できるゴム組成物が得られる。100,000重量ppmを超える割合で触媒[D]を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

なお、本発明においては、上記触媒[D]を含まないゴム組成物の未架橋ゴム成形体に、光、 $\gamma$ 線、電子線等を照射して架橋ゴム成形体を得ることもできる。

#### (反応抑制剤[E])

本発明で触媒[D]とともに任意成分として用いられる反応抑制剤[E]としては、ベンゾトリアゾール、エチニル基含有アルコール（たとえばエチニルシクロヘキサノール等）、アクリロニトリル、アミド化合物（たとえばN,N-ジアリルアセトアミド、N,N-ジアリルベンズアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-o-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-m-フタル酸ジアミド、N,N,N',N'-テトラアリル-p-フタル酸ジアミドなど）、イオウ、リン、窒素、アミン化合物、イオウ化合物、リン化合物、スズ、スズ化合物、テトラメチルテラビニルシクロテトラシロキサン、ハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物などが挙げられる。

反応抑制剤[E]は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]とオルガノポリシロキサン[B]との合計([A]+[B])100重量部に対して、0~50重量部、通常0.0001~50重量部、好ましくは0.0001~30重量部、より好ましくは0.0001~20重量部、さらに好ましくは0.0001~10重量部、特に好ましくは0.0001~5重量部の割合で用いられる。

50重量部以下の割合で反応抑制剤〔E〕を用いると、架橋スピードが速く、架橋ゴム成形体の生産性に優れたゴム組成物が得られる。50重量部を超える割合で反応抑制剤〔E〕を用いると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(その他の成分)

本発明に係る燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物は、架橋ゴム成形体あるいは架橋ゴム発泡成形体のような架橋物として用いた場合に最もその特性を発揮することができる。

本発明に係る燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物中に、意図する架橋物の用途等に応じて、従来公知のゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、加硫促進剤、有機過酸化物、架橋助剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、分散剤、難燃剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

上記ゴム補強剤は、架橋（加硫）ゴムの引張強度、引き裂き強度、耐摩耗性などの機械的性質を高める効果がある。このようなゴム補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT等のカーボンブラック、シランカップリング剤などにより表面処理が施されているこれらのカーボンブラック、微粉ケイ酸、シリカなどが挙げられる。

シリカの具体例としては、煙霧質シリカ、沈降性シリカなどが挙げられる。これらのシリカは、ヘキサメチルジシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等の反応性シランあるいは低分子量のシロ

キサン等で表面処理されていてもよい。また、これらシリカの比表面積（BET法）は、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $30 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ である。

これらのゴム補強剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、ゴム補強剤の配合量は通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]とオルガノポリシロキサン[B]との合計（[A]+[B]）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

上記無機充填剤としては、具体的には、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。

これらの無機充填剤の種類および配合量は、その用途により適宜選択できるが、無機充填剤の配合量は通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]とオルガノポリシロキサン[B]との合計（[A]+[B]）100重量部に対して、最大300重量部、好ましくは最大200重量部である。

上記軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤を用いることができる。

具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；

コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；

ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油等の脂肪油系軟化剤；

トール油；

サブ；

蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；

リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；

石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂等の合成高分子物質を挙げることができる。中でも石油系軟化剤が好ましく用いられ、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

これらの軟化剤の配合量は、架橋物の用途により適宜選択される。

上記老化防止剤としては、たとえばアミン系、ヒンダードフェノール系、またはイオウ系老化防止剤などが挙げられるが、これらの老化防止剤は、上述したように、本発明の目的を損なわない範囲で用いられる。

本発明で用いられるアミン系老化防止剤としては、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類などが挙げられる。

ジフェニルアミン類としては、具体的には、p - (p - トルエン・スルホニルアミド) - ジフェニルアミン、4, 4' - ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、4, 4' - ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとアセトンとの高温反応生成物、ジフェニルアミンとアセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、p, p' - ジオクチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンなどが挙げられる。

フェニレンジアミン類としては、具体的には、N, N' - ジフェニル-p - フェニレンジアミン、n - イソプロピル-N' - フェニル-p - フェニ

レンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシリ-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、フェニルヘキシリ-p-フェニレンジアミン、フェニルオクチル-p-フェニレンジアミン等のp-フェニレンジアミン類などが挙げられる。

これらの中でも、特に4,4'-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンが好ましい。

これらの化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明で用いられるヒンダードフェノール系老化防止剤としては、具体的には、

- (1) 1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、
- (2) 4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、
- (3) 2,2-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、
- (4) 7-オクタデシリ-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、

- (5) テトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートメタン、
- (6) ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
- (7) トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
- (8) 1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
- (9) 2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、
- (10) トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、
- (11) 2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
- (12) N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ)-ヒドロシンナアミド、
- (13) 2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、
- (14) 3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-ホスホネート-ジエチルエステル、
- (15) テトラキス[メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメイト)]メタン、
- (16) オクタデシリ-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸エステル、
- (17) 3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフ

エニル) プロピオニルオキシ} -1,1- ジメチルエチル] -2,4-8,10-  
テトラオキサスピロ [5,5] ウンデカン

などを挙げることができる。中でも、特に(5)、(17)のフェノール化合物が好ましい。

本発明で用いられるイオウ系老化防止剤としては、通常ゴムに使用されるイオウ系老化防止剤が用いられる。

具体的には、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルイミダゾールの亜鉛塩等のイミダゾール系老化防止剤；

ジミリスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-（ $\beta$ -ラウリル-チオプロピオネート）等の脂肪族チオエーテル系老化防止剤などを挙げることができる。これらの中でも、特に2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ペンタエリスリトール-テトラキス-（ $\beta$ -ラウリル-チオプロピオネート）が好ましい。

上記の加工助剤としては、通常のゴムの加工に使用される化合物を使用することができる。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸の塩；リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸等

の高級脂肪酸のエステル類などが挙げられる。

このような加工助剤は、通常、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] とオルガノポリシロキサン [B] との合計 ([A] + [B]) 100 重量部に対して、10 重量部以下、好ましくは5 重量部以下の割合で用いられるが、要求される物性値に応じて適宜最適量を決定することが望ましい。

本発明においては、上述した触媒 [D] の他に有機過酸化物を使用して、付加架橋とラジカル架橋の両方を行なってもよい。有機過酸化物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] とオルガノポリシロキサン [B] との合計 ([A] + [B]) 100 重量部に対し、0.1 ~ 1.0 重量部程度の割合で用いられる。有機過酸化物としては、ゴムの架橋の際に通常使用されている従来公知の有機過酸化物を使用することができる。

また、有機過酸化物を使用するときは、架橋助剤を併用することが好ましい。

架橋助剤としては、具体的には、イオウ；p-キノンジオキシム等のキノンジオキシム系化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレート等のメタクリレート系化合物；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート等のアリル系化合物；マレイミド系化合物；ジビニルベンゼンなどが挙げられる。このような架橋助剤は、使用する有機過酸化物 1 モルに対して 0.5 ~ 2 モル、好ましくは約等モルの量で用いられる。

また、本発明に係る架橋可能な、燃料電池シール部品またはハーディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物中

に、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブレンドして用いることができる。

このような他のゴムとしては、天然ゴム（N R）、イソプレンゴム（I R）などのイソプレン系ゴム、ブタジエンゴム（B R）、ステレンーブタジエンゴム（S B R）、アクリロニトリルーブタジエンゴム（N B R）、クロロpreneゴム（C R）などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。

さらに従来公知のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体（E P R）、前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体〔A〕以外のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体（たとえばE P D Mなど）を用いることができる。

上記ゴム組成物をハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用として用いる場合は、後述するような方法で得られた架橋ゴムシートについて、得られた圧縮永久歪みが50%以下であることが好ましい。この場合は、製品でのシール性が充分である。また、引張強度は2 MPa以上であることが好ましい。この場合は、製造工程で容易にちぎれたりすることが少ない。また、この架橋ゴムシートの硬度（J I S K 6 2 5 3）は70度未満であることが好ましい。硬度が70度以上の場合はカバー一体型ガスケットを本体に取り付けたときの反力が大きくなり、カバーの変形が生じ、完全に密閉できなくなり、ガスケットとしてのシール性が劣る場合がある。また、硬度が10度以上であることが好ましい。硬度が10度未満である場合、ガスケットがちぎれ易かったり、粘着し易いな

ど、取り扱いに注意しなければならなくなる。最も好ましい硬度は20～40度である。

また、本発明に係る電線コネクター用シール部品用ゴム組成物中に、ゴム用配合剤として、カーボンブラック、ホワイトカーボン等の補強剤、珪藻土、タルク、クレー、グラファイト、ケイ酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の充填剤、各種金属粉末、ガラス粉末、セラミックス粉末、粒状または粉状ポリマー等の粉末固体充填剤、摩耗性や成形性を改良させる少量の熱可塑性樹脂、ゴム、強度や剛性を向上させる短纖維、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の受酸剤、アミン系、フェノール系、イミダゾール系などの老化防止剤、安定剤、可塑剤、粘着性付与剤、離型剤、難燃剤、顔料などのゴム工業で一般に使用されている各種配合剤が、必要に応じて適宜添加されて用いられる。これらの各種配合剤において、操作上からは液状のものを使用することが好ましい。

電線コネクターシール材という用途上、組成物を硬化して得られる硬化物層の表面硬度（デュロA硬さ）を45以下にすることが好ましい。硬化物のデュロA硬さを45以下の低硬度とするためには、組成物中への各種補強剤、充填剤、可塑剤などの添加割合を種種調節することによって可能であり、これらの各種添加剤を添加しないものも所望の低硬度を示している。ただし、補強剤、充填剤として、例えば硫黄やハロゲン化合物のように触媒毒となるような物質を含有するものは好ましくない。

[ゴム組成物および燃料電池シール部品等の調製]

上述したように、本発明に係る燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物は、架橋ゴム成形体として用いた場合に最もその特性を發揮することができる。したがって、本発明に係る燃料電池シール部品、例えば、燃料電池セルシール部品は、通常は架橋ゴム成形体である。

本発明に係る燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物から架橋ゴム成形体を製造するには、通常一般のゴムを加硫（架橋）するときと同様に、未架橋の配合ゴムを一度調製し、次いで、この配合ゴムを意図する形状に成形した後に架橋を行なえばよい。

本発明の燃料電池シール部品は、例えば、固体高分子型（固体高分子電解質型）燃料電池シール部品であることが好ましい。

架橋方法としては、架橋剤（SiH基含有化合物[C]）を使用して加熱する方法、または光、 $\gamma$ 線、電子線照射による方法のどちらを採用してもよい。

まず、本発明に係る燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物は、たとえば次のような方法で調製される。

すなわち、本発明に係る燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物は、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー（密閉式混合機）類により、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]、オルガノポリシロキサン[B]、ゴ

ム補強剤、無機充填剤、軟化剤などの添加剤を好ましくは50～180℃の温度で3～10分間混練した後、オープンロールのようなロール類、あるいはニーダーを使用して、SiH基含有化合物[C]および必要に応じて触媒[D]、反応抑制剤[E]、加硫促進剤、架橋助剤を追加混合し、ロール温度100℃以下で1～30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。

また、インターナルミキサー類での混練温度が低い場合には、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]、オルガノポリシロキサン[B]、SiH基含有化合物[C]、ゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などとともに、老化防止剤、着色剤、分散剤、難燃剤などを同時に混練してもよい。

上記のようにして調製された、本発明に係る燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物は、LIM成形機、インジェクション成形機、トランスファー成形機、プレス成形機、押出成形機、カレンダーロールなどを用いる種々の成形法より、意図する形状に成形され、成形と同時にまたは成型物を加硫槽内に導入し、架橋することができる。これらの中でも、LIM成形機は、厚薄精度、高速成形の点から目的とする燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバーガスケット部品を製造するに好適である。また、射出成形や圧縮成形も好適である。架橋条件としては、50～270℃の温度で0.5～30分間加熱するか、あるいは前記した方法により光、 $\gamma$ 線、電子線を照射することにより架橋ゴム成形体、すなわち本発明においては燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバ

ーガスケット部品が得られる。また、常温で架橋することもできる。

この架橋の段階は金型を用いてもよいし、また金型を用いないで架橋を実施してもよい。金型を用いない場合は成形、架橋の工程は通常連続的に実施される。加硫槽における加熱方法としては、熱空気、ガラスピーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチームなどの加熱槽を用いることができる。

本発明に係る燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバーガスケット部品用ゴム組成物を特にLIM成形に適用する場合は、SiH基含有化合物[C]と触媒[D]とを別々に配合した液状ゴム組成物を調製することが望ましい。

すなわち、材料の粘度により適宜使い分けるが、バンバリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー（密閉式混合機）類やプラネタリミキサーのような攪拌機により、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]、オルガノポリシロキサン[B]、ゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などの添加剤およびSiH基含有化合物[C]を3～10分間混練し、液状ゴム組成物(1)を調製する。さらに、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]、オルガノポリシロキサン[B]、ゴム補強剤、無機充填剤、軟化剤などの添加剤および触媒[D]、必要に応じて反応抑制剤[E]を3～10分混練し、液状ゴム組成物(2)を調製する。続いて、これら液状ゴム組成物(1)と液状ゴム組成物(2)とをLIM成形装置に直接接続可能な専用のペール缶または直接接続可能なカートリッジに入れ、計

量、混合装置を経てLIM成形を施すことにより、目的とする燃料電池シール部品またはハードディスクドライブトップカバーガスケット部品を得ることができる。

なお、ハードディスクドライブトップカバーとガスケットとの一体化の際に用いる接着剤としては、エポキシ樹脂系またはフェノール樹脂系接着剤、イソシアネート系またはシラン系のカップリング剤などが挙げられる。接着剤の塗布方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、スクリーン印刷、刷毛塗り、スタンプ方式など必要に応じて最適な方法を選択する。

次に、燃料電池シール部品の一例を図面を用いて説明する。

燃料電池では、セルをシールすることが重要であり、このシールは、ガスバリヤ性等に優れている必要がある。

シール部品は、例えば、図1、図2の符号3で示されるような形状を有している。また、該シール部品の平面形状は、例えば、図1において符号3で示すよう平面外形形状を有している。図1、図2中の符号1はカーボンあるいは樹脂製セパレーターを示し、符号3はシール材部を示し、図1中の符号2は空隙を示す。

本発明に係る電線コネクター用シール部品用ゴム組成物の調製は、通常プラネタリーミキサー、ニーダー、2本ロール、3本ロールなどの混練装置を用いて混練することによって行なわれる。そして、その電線コネクター用シール材料への加硫成形は、一般に射出成形機、圧縮成形機、加硫プレスなどを用いて、一般に、約100～200℃で約1～60分間程度加熱することによって行なわれ、必要に応じて約120～200℃で約1～24時間程度加熱する二

次加硫が行なわれる。また、光、 $\gamma$ 線、電子線などを照射して硬化させる方法も可能である。

### 実 施 例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例、比較例で用いた共重合体[A]の組成、ヨウ素価、極限粘度[ $\eta$ ]などは、次のような方法で測定ないし計算により求めた。

#### (1) 共重合体[A]の組成

共重合体[A]の組成は $^{13}\text{C}$ -NMR法で測定した。

#### (2) 共重合体[A]のヨウ素価

共重合体[A]のヨウ素価は、滴定法により求めた。

#### (3) 極限粘度[ $\eta$ ]

共重合体[A]の極限粘度[ $\eta$ ]は、135℃デカリン中で測定した。

#### (製造例1)

[エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の製造

攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器(攪拌回転数=250 rpm)を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。

重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを3.0 kg、プロピレンを9.0 kg、5-ビニル-2-ノルボルネン

を 550 g の速度で、また、水素を 50 リットル、触媒として VO C<sub>1.3</sub> を 95 ミリモル、A<sub>1</sub>(Et)<sub>2</sub>C<sub>1</sub> を 443 ミリモル、A<sub>1</sub>(Et)<sub>1.5</sub>C<sub>1.1.5</sub> を 127 ミリモルの速度で連続的に供給した。

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）が均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で 48 時間真空乾燥を行なった。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の物性を表 1 に示す。

なお、表 1 中、エチレン含量、ジエン含量は質量 % で示している。

#### （製造例 2，3）

製造例 1において、重合条件を表 1 の通りに変えることにより、異なる性状のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-2）、（A-3）を得た。得られた共重合体ゴム（A-2）、（A-3）の物性を表 1 に示す。

表 1

共重合体 ゴム	触媒		Al/V Cl <sub>1.5</sub>	Al(Et) <sub>2</sub> Cl/ Cl <sub>1.5</sub>	重合温度 (°C)	重合圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	触媒 (mmol/h)	ジエ (g/h)	ジエ (g/h)	α-オル ビニ
	Al/V	Al(Et) <sub>2</sub> Cl/ Cl <sub>1.5</sub>								
A-1	VOCls-Al(Et) <sub>2</sub> Cl/Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	7/2	40	7.1	95	VNB	550	7'05'V	
A-2	VOCls-Al(Et) <sub>2</sub> Cl/Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	7/2	40	7.1	45	VNB	330	7'05'V	
A-3	VOCls-Al(Et) <sub>2</sub> Cl/Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	7/2	40	7.2	90	VNB	550	7'05'V	

共重合体 ゴム	α-オルビニ (kg/h)	H <sub>2</sub> (kg/h)	收量 (kg/h)	α-オルビニ含量 (%)	[η] (dl/g)	IV (g/100g)	ジエ (g/h)	ジエ 含量 (%)
A-1	3.0/9.0	70	3.5	61	0.2	15	7.1	
A-2	3.0/9.5	50	4.5	61	0.7	10	4.7	
A-3	2.8/11.5	40	4.1	56	1.7	15	7.1	

(註1) VNB : 5-ヒドロキシ-2-ノボルネン

(註2) Et : エトキシ基

(註3) IV : ヨウ素価

## (実施例 1 )

まず、表 1 に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) 100 重量部と、カーボンブラック [東海カーボン(株) 製、商品名 シースト G-116] 30 重量部とを、容量 2 リットルのプラネタリーミキサー [(株) 井上製作所製、商品名 : PLM-2 型] で混練し、配合物 (I-1) を得た。

次に、この配合物 (I-1) 130 重量部に、 $C_6H_5-Si(O-Si(CH_3)_2H)_3$  で示される SiH 基含有化合物 [C] (架橋剤) 4 重量部、反応抑制剤 [E] としてエチニルシクロヘキサンオール 0.1 重量部、触媒 [D] として塩化白金酸濃度 2 重量 % のイソブロピルアルコール溶液 0.1 重量部を加えて、3 インチΦの 3 本ロール [(株) 小平製作所製、商品名 3 本ロールミル] で 3 回混練したのちに、50 トンプレス成形機を用いて 120 °C で 6 分間加圧し、厚み 2 mm の架橋ゴムシートを調製した。

上記のようにして得られたシートを用い、引張試験を下記の方法に従って行なった。その結果を表 2 に示す。

## (1) 引張試験

JIS K 6251 に従って、測定温度 23 °C、引張速度 500 mm / 分の条件で引張試験を行ない、架橋シートの破断時の引張強度  $T_B$  と伸び  $E_B$  を測定した。

## (2) ガスバリヤ性

JIS K 7126 に従って、下記の条件でガスバリヤ試験を行ない、酸素透過係数を測定した。

## (測定条件)

酸素 100%、試験温度 23℃、湿度 0%。

## (試験機)

東洋精機（株）製、差圧法ガス透過試験機。

## (3) 耐酸性

J I S K 6258に従って、下記の条件で酸性溶液へ浸漬試験を行なった後、引張伸び、強度および体積変化率を測定し、それぞれの変化率（硬さは変化値）を求めた。

## (浸漬条件)

25℃、168時間。

## (酸性溶液)

塩酸 35重量%濃度溶液。

硫酸 70重量%濃度溶液。

## (実施例 2)

実施例 1において、実施例 1で用いたカーボンブラック 30重量部の代わりに、表 2に示すようにシリカ〔商品名 ニプシル VN 3、日本シリカ工業（株）製〕を 30重量部用いた以外は、実施例 1と同様にして、架橋ゴムシートを得た。

得られた架橋ゴムシートについて、引張試験、ガスバリヤ試験、耐酸性試験を行なった。

その結果を表 2に示す。

## (実施例 3)

実施例 1において、実施例 1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の代わり

に、表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-2)を用いた以外は、実施例1と同様にして、架橋ゴムシートを得た。

得られた架橋ゴムシートについて、引張試験、ガスバリヤ試験、耐酸性試験を行なった。

その結果を表2に示す。

#### (実施例4)

実施例1において、実施例1で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-3)を用いた以外は、実施例1と同様にして、架橋ゴムシートを得た。

得られた架橋ゴムシートについて、引張試験、ガスバリヤ試験、耐酸性試験を行なった。

その結果を表2に示す。

#### (比較例1)

まず、表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)100重量部と、カーボンブラック〔東海カーボン(株)製、商品名 シーストG-116〕30重量部を容量2リットルのプラネタリミキサー〔(株)井上製作所製、商品名:PLM-2型〕で混練した。

次に、この配合物130重量部に、硫黄1.5重量部、加硫促進剤として2-メルカプトベンゾチアゾール〔三新化学工業(株)製、商品名 サンセラ-M〕0.5重量部、テトラメチルチウラムジス

ルフィド [三新化学工業（株）製、商品名 サンセラーTT] 1.0重量部、亜鉛華5重量部およびステアリン酸1重量部を加えて、3インチΦの3本ロール [（株）小平製作所製、商品名3本ロール] で3回混練したのちに、50トンプレス成形機を用いて120°Cで6分間加圧し、厚み2mmの架橋ゴムシートを調製したが、物性測定が可能な加硫ゴムシートは得られなかった。

表 2

組成物 [重量部]	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
共重合体ゴム(A-1)	100	100			100
共重合体ゴム(A-2)		100			
共重合体ゴム(A-3)			100		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(-OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H) <sub>3</sub> [C]				100	
2% 塩化白金酸IPA溶液 [D]	4	4	4	4	
エチニルシクロヘキサンノール [E]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
カーボンブラック	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
シリカ	30		30	30	30
硫黄		30			
加硫促進剤(サシセラートM)				1.5	
加硫促進剤(サシセラートT)				0.5	
亜鉛華				1	
ステアリン酸				5	
架橋ゴムシートの物性				1	
T <sub>b</sub> [MPa]	5.5	6.2	7.5	10	架橋せず
E <sub>b</sub> [%]	110	130	230	350	
酸素透過係数 [cm <sup>3</sup> ·cm <sup>2</sup> ·s·cmHg]	2.7×10 <sup>-9</sup>	2.4×10 <sup>-9</sup>	2.6×10 <sup>-9</sup>	2.3×10 <sup>-9</sup>	
耐酸性 (塩酸35重量%濃度溶液)					
T <sub>b</sub> 残留率 (%)	102	103	100	110	
E <sub>b</sub> 残留率 (%)	100	100	99	100	
体積変化率 (%)	0	0.1	0	0	
耐硫酸70重量%濃度溶液					
T <sub>b</sub> 残留率 (%)	100	101	102	100	
E <sub>b</sub> 残留率 (%)	93	93	94	95	
体積変化率 (%)	0.3	0.1	0.2	0	

(註) 成分 [D] のIPA: イソプロピラルコール

## (実施例 5)

まず、表 1 に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) 100 重量部と、カーボンブラック [東海カーボン(株) 製、商品名 シースト G-116] 30 重量部とを、容量 2 リットルのプラネタリーミキサー [(株) 井上製作所製、商品名 : PLM-2 型] で混練し、配合物 (I-2) を得た。

次に、この配合物 (I-2) 130 重量部に、 $C_6H_5-Si(O Si(CH_3)_2H)_3$  で示される SiH 基含有化合物 [C] (架橋剤) 4 重量部、反応抑制剤 [E] としてエチニルシクロヘキサノール 0.1 重量部、触媒 [D] として塩化白金酸濃度 2 重量 % のイソブロピルアルコール溶液 0.1 重量部を加えて、3 インチΦの 3 本ホール [(株) 小平製作所製、商品名 3 本ホールミル] で 3 回混練したのちに、50 トンプレス成形機を用いて 120 ℃ で 6 分間加圧し、厚み 2 mm の架橋ゴムシートを調製した。

得られた架橋ゴムシートについて、硬度試験、圧縮永久歪み試験および引張試験を下記の方法に従って行なった。その結果を表 3 に示す。

## (1) 硬度試験

硬度試験は、厚さ 2 mm のテスト用架橋ゴムシートを 3 枚重ね合せ、JIS K 6253 に準じて行ない、硬度を測定した。

## (2) 圧縮永久歪み試験

圧縮永久歪み試験は、JIS K 6262 に準して実施した。すなわち、厚さ 2 mm のテスト用架橋ゴムシートを 120 ℃ で 168

時間熱処理した後の圧縮永久歪み率を以下の評価基準に従い、そのシートの圧縮永久歪み性を評価した。

合格（○で表示）：圧縮永久歪みが50%未満のもの

不合格（×で表示）：圧縮永久歪みが50%以上のもの

圧縮永久歪みが50%以上のものは、製品としてのシール性が不十分で、ハードディスクドライブのトップカバー用ガスケットとして好ましくない。

### （3）引張試験

引張試験は、JIS K 6251に準じて実施し、引張強度を求めた。引張強度特性は、以下の評価基準に従い、評価した。

合格（○で表示）：引張強度が2 MPa以上のもの

不合格（×で表示）：引張強度が2 MPa未満のもの

引張強度が2 MPa未満のものは、製造工程などで容易にちぎれハードディスクドライブのトップカバー用ガスケットとして好ましくない。

さらに、シール性試験、接着性試験および成形性試験用のサンプルを以下のようにして作製し、これらの試験を下記の方法に従って行ない、製品評価を行なった。その結果を表3に示す。

すなわち、予めカバー形状に賦形されたアルミニウム板（無電解ニッケルメッキ処理を施して厚み2～5 μmのニッケル被膜を形成したもの）に接着剤（シラン系接着剤「ロードファーアイースト社製、商品名：AP-133」）を塗布した金具を、型にインサートしておき、液状射出成形機を用い、シリンダー設定温度50～80°C、射出速度0.5秒、射出圧力100 MPa、型温度200°C、

サイクルタイム 300 秒の条件でハードディスクドライブトップカバーにガスケットを成形し、カバー一体型ガスケットを得た。

上記のようにして得られたカバー一体型ガスケットについて、シール性試験、接着性試験および成形性試験を行なった。

#### (4) シール性試験

カバーに一体成形されたガスケットを実機リーク試験機に装着した状態で、80°Cで168時間熱処理を行なった後、室温に戻し、試験機内部から 5 kPa の正圧を 30 秒間かけ続け、15 秒後にリークするかどうか調べた。本試験において、以下の評価基準に従い、シール性の評価を行なった。

合格（○で表示）：リークが無かったもの

不合格（×で表示）：リークがあったもの

ガスケット材料の圧縮永久歪み性が劣る場合やガスケット形状に欠陥がある場合はリークする。

#### (5) 接着性試験

カバーに一体化されたガスケット接着面に約 1 mm の貫通ハガレを作り、その部位に SUS 製ワイヤーを通し、垂直引張り荷重をかけ、ハガレ長が約 10 mm に拡大するときの荷重（剥離荷重）を測定した。本試験において、以下の評価基準に従い、接着性の評価を行なった。

合格（○で表示）：剥離荷重が 100 kPa 以上のもの

不合格（×で表示）：剥離荷重が 100 kPa 未満のもの

剥離荷重が 100 kPa 以上のものは、実際の使用環境でも十分な接着力である。

### (6) 成形性試験

成形性試験用サンプル作製の際における射出成形において、不具合がなかったものを合格（○で表示）とし、不具合があったものを不合格（×で表示）とした。

不具合とは、所定の製品形状に成形できないことを指し、変形、ヒケ、カケ、ウエルド、ショートショット、バリなどの発生や、カバーに一体成形できない現象が生じることである。

### （実施例 6）

実施例 5において、実施例 5で用いたカーボンブラック 30 重量部の代わりに、表 3 に示すように、シリカ〔商品名 ニプシル VN 3、日本シリカ工業（株）製〕を 30 重量部用いた以外は、実施例 5 と同様にして、架橋ゴムシートを得た。

得られた架橋ゴムシートについて、硬度試験、圧縮永久歪み試験、引張試験、シール性試験、接着性試験および成形性試験を上記の方法に従って行なった。

その結果を表 3 に示す。

### （実施例 7）

実施例 5において、実施例 5で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の代わりに、表 1 に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-2）を用いた以外は、実施例 5 と同様にして、架橋ゴムシートを得た。

得られた架橋ゴムシートについて、硬度試験、圧縮永久歪み試

験、引張試験、シール性試験、接着性試験および成形性試験を上記の方法に従って行なった。

その結果を表3に示す。

(実施例8)

実施例5において、実施例5で用いたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-3)を用いた以外は、実施例5と同様にして、架橋ゴムシートを得た。

得られた架橋ゴムシートについて、硬度試験、圧縮永久歪み試験、引張試験、シール性試験、接着性試験および成形性試験を上記の方法に従って行なった。

その結果を表3に示す。

(比較例2)

まず、表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)100重量部と、カーボンブラック〔東海カーボン(株)製、商品名 シーストG-116〕30重量部とを、容量2リットルのプラネタリミキサー〔(株)井上製作所製、商品名:PLM-2型〕で混練した。

次に、この配合物130重量部に、硫黄1.5重量部、加硫促進剤として2-メルカプトベンゾチアゾール〔三新化学工業(株)製、商品名 サンセラーM〕0.5重量部、テトラメチルチウラムジスルフィド〔三新化学工業(株)製、商品名 サンセラーTT〕1.

0重量部、亜鉛華5重量部およびステアリン酸1重量部を加えて、3インチΦの3本ロール〔(株)小平製作所製、商品名3本ロール〕で3回混練したのちに、50トンプレス成形機を用いて120℃で6分間加圧し、厚み2mmの架橋ゴムシートを調製したが、物性測定が可能な加硫ゴムシートは得られなかった。

上記の硬度が70度以上になると、カバー一体型ガスケットを本体に組付けた時の反力が大きくなり、カバーの変形などが生じ、完全に密閉できなくなり、ガスケットとしてのシール性が劣る。一方、硬度が10度未満の場合、ガスケットがちぎれやすかったり、粘着し易いなど取り扱いに注意しなければならなくなる。最も好ましい硬度は20～40度である。

接着剤を用いない場合は、成形時に剥れが生じ、一体成形できなかつた。以上のように、実施例に示したような構成を探る場合に、非常に優れた性能をもつカバー一体型ガスケットが得られる。

表 3

組成物 [重量部]	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2
共重合体ゴム(A-1)	1 0 0	1 0 0			1 0 0
共重合体ゴム(A-2)			1 0 0		
共重合体ゴム(A-3)				1 0 0	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(-OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H) <sub>3</sub> [C]	4	4	4	4	
2%塩化白金酸IPA溶液[D]	0.1	0.1	0.1	0.1	
エチニルシクロヘキサンオール[E]	0.1	0.1	0.1	0.1	
カーボンブラック	3 0		3 0	3 0	
シリカ		3 0			3 0
硫黄					1.5
加硫促進剤(サシセラ-TM-M)					0.5
加硫促進剤(サシセラ-TM-TT)					1
亜鉛華					5
ステアリン酸					1
架橋ゴムシートの物性					
硬度(JIS テュロメータA)	3 2	3 5	3 7	3 9	
圧縮永久歪み性	○	○	○	○	架橋せず
引張強度特性	○	○	○	○	
製品評価					
シール性	○	○	○	○	
接着性	○	○	○	○	
成形性	○	○	○	○	

(註) 成分[D]のIPA:イソプロピルアルコール

## (実施例 9 )

まず、表 1 に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) 100 重量部と、カーボンブラック [東海カーボン(株) 製、商品名 シースト G-116] 25 重量部とを容量 2 リットルのプラネタリーミキサー [(株) 井上製作所製、商品名 : PLM-2 型] で混練し、配合物 (I-3) を得た。

次に、この配合物 (I-3) 125 重量部に、 $C_6H_5-Si(OSi(CH_3)_2H)_3$  で示される SiH 基含有化合物 [C] (架橋剤) 4 重量部、反応抑制剤 [E] としてエチニルシクロヘキサノール 0.1 重量部、触媒 [D] として塩化白金酸濃度 2 重量% のイソブロピルアルコール溶液 0.1 重量部と、老化防止剤 (日本チバガイギー社製、商品名 イルガノックス 1010) 1 重量部を加えて、3 インチΦの 3 本ロール [(株) 小平製作所製、商品名 3 本ロールミル] で 3 回混練したのちに、50 トンプレス成形機を用いて 150 °C で 3 分間プレス加硫を行ない、加硫ゴムシート (150 mm × 150 mm × 2 mm) および図 3 に示すシール試験用試験片 11 を調製した。

得られた加硫ゴムシートについて、次の各項目について測定を行なった。その結果を表 4 に示す。

## (1) 常態物性

JIS K 6253, JIS K 6251 準拠して試験を行ない、常態物性 (デュロ A 硬さ、引張り強さ、伸び) を測定した。

## (2) シール試験

図4に示す治具12にて初期の漏れの有無を確認した後、試験片11をセットした状態のまま100℃のオーブンに入れ、100時間毎に取り出し、初期と同様のシール試験（漏れ試験）を500時間まで行なった。

このシール試験では、試験片11をセットした治具12を水槽13に入っている水14の中に入れ、矢印16よりエアーを0.1MPaかけたときにシール面15からの水漏れの有無を確認した。

### （3）アウトガス発生試験

G C - M Sによるヘッド&スペース法にて50mm×20mm×2mmの加硫ゴムシートを100℃で1時間加熱したときに発生するシロキサン発生量を測定した。

#### （実施例10）

実施例9において、カーボンブラックの代わりにホワイトカーボン（日本シリカ工業（株）製、商品名 ニップシルVN3）を用いた以外は、実施例9と同様に行なった。

その結果を表4に示す。

#### （実施例11）

実施例9において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-2）を用いた以外は、実施例9と同様に行なった。

その結果を表4に示す。

#### （実施例12）

実施例9において、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボ

ルネンランダム共重合体ゴム（A-1）の代わりに、表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-3）を用いた以外は、実施例9と同様に行なった。

その結果を表4に示す。

#### （比較例3）

まず、表1に示すエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム（A-1）100重量部と、カーボンブラック〔東海カーボン（株）製、商品名 シーストG-116〕25重量部とを容量2リットルのプラネタリミキサー〔（株）井上製作所製、商品名：PLM-2型〕で混練した。

次に、この配合物125重量部に、硫黄1.5重量部、加硫促進剤として2-メルカプトベンゾチアゾール〔三新化学工業（株）製、商品名 サンセラーM〕0.5重量部、テトラメチルチウラムジスルフィド〔三新化学工業（株）製、商品名 サンセラーTT〕1.0重量部、酸化亜鉛5重量部、老化防止剤（日本チバガイギー社製、商品名 イルガノックス1010）1重量部およびステアリン酸1重量部を加えて、3インチの3本ロール〔（株）小平製作所製、商品名 3本ロール〕で3回混練したのちに、50トンプレス成形機を用いて150℃で3分間プレス加硫を行なったが、物性測定可能な加硫ゴムシートおよびシール試験用試験片は得られなかつた。

#### （比較例4）

シリコーンゴム（信越化学工業（株）製、商品名 KE742-U）100重量部および加硫剤（信越化学工業（株）製、商品名

C - 4) 4重量部を、2本ロールにて混練した後、165℃で10分間プレス加硫を行なった後、200℃で4時間二次加硫を行ない、加硫ゴムシート（150mm×150mm×2mm）および図1に示すシール試験用試験片を得た。

得られた加硫ゴムシートについて、実施例9と同じ項目について測定を行なった。

その結果を表4に示す。

（比較例5）

ニトリルゴム（日本ゼオン（株）製 DN401L）100重量部、ホワイトカーボン（日本シリカ工業（株）製、商品名 ニップルVN3）25重量部、酸化亜鉛5重量部、老化防止剤（精工化学（株）製、商品名 ノンフレックスRD）1重量部、可塑剤（旭電化工業（株）製、商品名 アデカサイザーRS107）15重量部、可塑剤（旭電化工業（株）製、商品名 アデカサイザーP200）15重量部およびジクミルパーオキサイド1重量部をニーダーおよび2本ロールにて混練した後、165℃で15分間プレス加硫を行なって、加硫ゴムシート（150mm×150mm×2mm）および図3に示すシール試験用試験片を得た。

得られた加硫ゴムシートについて、実施例9と同じ項目について測定を行なった。

その結果を表4に示す。

表-4

常態物性	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例4	比較例5
硬さ (デュロA)	3.0	3.3	3.5	3.7	4.0	3.5
引張り強さ [MPa]	4.8	5.4	6.9	8.3	5.7	6.9
伸び[%]	100	140	200	290	330	450
シール試験	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし
初期	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし
100 時間後	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし
200 時間後	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし
300 時間後	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし
400 時間後	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れあり
500 時間後	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れなし	漏れあり
アウトガス発生試験 シロキサン発生量	発生なし	発生なし	発生なし	発生なし	1mg以上	発生なし

以上の結果から、実施例 9～12 の各実施例で得られた加硫ゴムシートは、低硬度（電線挿入性が良好）、電線シール性とも、比較例 4 によって代表される低硬度シリコーンゴムと同等レベルの特性を示しながらシロキサンを発生しないため通電の不具合（接点不良）を発生させず、電線コネクター用シール材料として好適に使用できる。一方、比較例 4 で得られた加硫ゴムシートは、シロキサンの発生量が非常に多く通電の不具合を発生させることが懸念される。また、比較例 5 で得られた加硫ゴムシートは、初期のシール性は良好であるが、長期のシール性に劣る。

#### 発明の効果

本発明に係る燃料電池シール部品用ゴム組成物は、架橋速度が速く、生産性（高速成形性）に優れ、耐圧縮永久歪み性、ガスバリヤ性（水素、酸素、水蒸気、等が 80 ℃から 120 ℃程度の環境で低透過性であること）、耐熱性、耐酸性（硫酸等のスルホン酸に対する耐性があること）、耐冷却水（L L C 等）性などの特性に優れる燃料電池シール部品を提供することができる。

本発明に係る燃料電池シール部品は、上記ゴム組成物から調製されるので、生産性に優れ、耐圧縮永久歪み性、ガスバリヤ性（水素、酸素、水蒸気、等が 80 ℃から 120 ℃程度の環境で低透過性であること）、耐酸性（硫酸等のスルホン酸に対する耐性があること）、耐冷却水（L L C 等）性、などの特性に優れている。

本発明のハードディスクドライブ用カバーガスケットは、その硬度が低く、圧縮永久歪性が良好で、耐熱性も有していることから製

品として高温長期間での高シール性を要求される、ハードディスク等の防塵用ガスケットに好適である。特に高性能（高回転）や車載用の高温環境化で使用されるハードディスクにより好ましい。また、製造工程において、カバーとガスケットを一体で成形でき、工程の簡素化が図れる。

本発明に係るシール材料は、その硬化物のデュロA硬さが45以下と低硬度であり、それを電線コネクター用シール材として使用することにより、電線とコネクターとのシールが可能で、電線の挿入も容易になり、かつ、接点不良の原因になりうるシロキサンが発生しないことより、電線コネクター用シールとして好適に使用することができる。

## 請求の範囲

1. エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] と、

平均組成式 (I) :  $R^1_t SiO_{(4-t)/2}$  (式 (I) 中、 $R^1$  は非置換または置換の一価炭化水素基を示し、t は 1. 9 ~ 2. 1 の数である。) のオルガノポリシロキサン [B] と、

$SiH$  基含有化合物 [C] と  
を含有してなり、[A] : [B] が重量比で 100 : 0 ~ 5 : 95 であることを特徴とする燃料電池シール部品、ハードディスクドライブトップカバーガスケット部品または電線コネクター用シール部品用ゴム組成物。

2. 前記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体 [A] が、

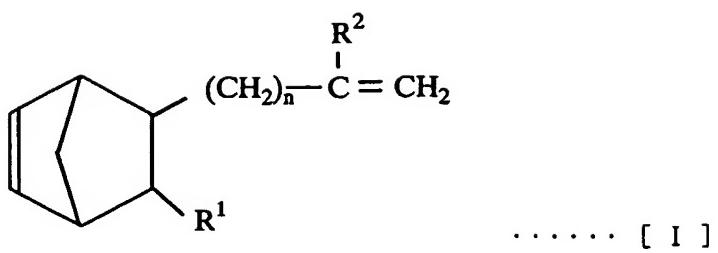
(i) エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとの質量比 (エチレン /  $\alpha$ -オレフィン) が 35 / 65 ~ 95 / 5 の範囲にあり、

(ii) ヨウ素価が 0.5 ~ 5.0 の範囲にあり、

(iii) 135℃のデカリソ溶液中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] が 0.01 ~ 5.0 dl/g の範囲にあり、

(iv) 非共役ポリエンが、下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種のノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有する

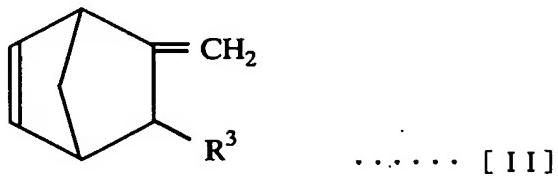
ことを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物；



[式 [ I ] 中、nは0ないし10の整数であり、

R<sup>1</sup>は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]、



[式 [ II ] 中、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である]。

3. 前記ゴム組成物が、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]、オルガノポリシロキサン[B]およびSiH基含有化合物[C]の他に、触媒[D]を含有してなることを特徴とする請求項1または2に記載のゴム組成物。

4. 前記ゴム組成物が、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体[A]、オルガノポリシロキサン[B]、SiH基含有化合物[C]および触媒[D]の他に、反応抑制剤[E]を含有してなることを特徴とする請求項3に記載のゴム組成物。

5. 請求項 1～4 のいずれかに記載のゴム組成物からなることを特徴とする燃料電池シール材、ハードディスクドライブトップカバーガスケット材または電線コネクターシール材。
6. 請求項 1～4 のいずれかに記載のゴム組成物から得られることを特徴とする燃料電池シール部品。
7. LIM 成形、射出成形または圧縮成形により得られることを特徴とする請求項 6 に記載の燃料電池シール部品。
8. 請求項 6 または 7 に記載の燃料電池シール部品を有する燃料電池。
9. 請求項 1～4 のいずれかに記載のゴム組成物から得られることを特徴とするハードディスクドライブトップカバーガスケット部品。
10. LIM 成形、射出成形または圧縮成形により得られることを特徴とする請求項 9 に記載のハードディスクドライブトップカバーガスケット部品。
11. ハードディスクドライブトップカバーとガスケットが接着剤により一体化されていることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載のハードディスクドライブトップカバーガスケット部品。
12. 請求項 9～11 のいずれかに記載のハードディスクドライブトップカバーガスケット部品を有するハードディスクドライブ。
13. 45 以下のデュロ A 硬さを示す硬化物が得られることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の電線コネクター用シール部品用ゴム組成物。
14. 請求項 1～4 および 13 のいずれかに記載のゴム組成物から

得されることを特徴とする電線コネクター用シール部品。

15. 請求項1～4および13のいずれかに記載のゴム組成物から得られるシール部品を有することを特徴とする自動車用電線コネクター。

1 / 2

図 1

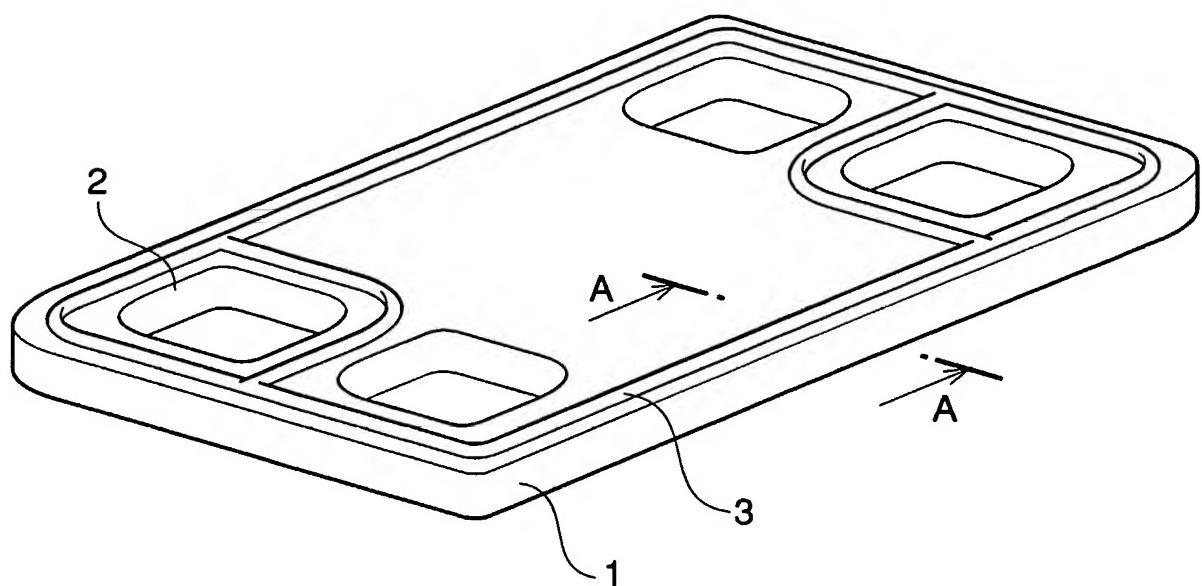
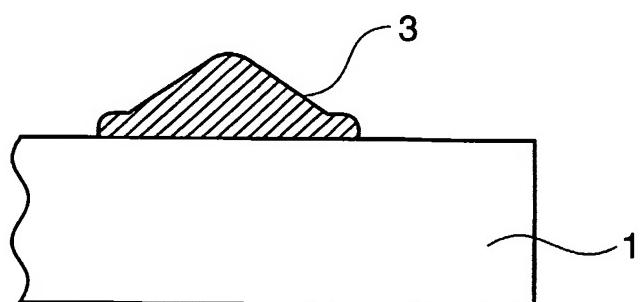


図 2



2 / 2

図 3

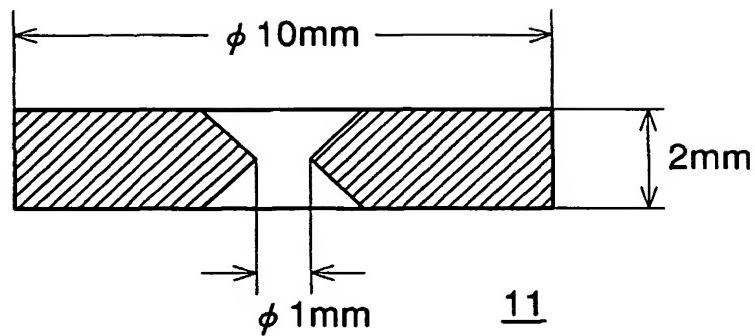
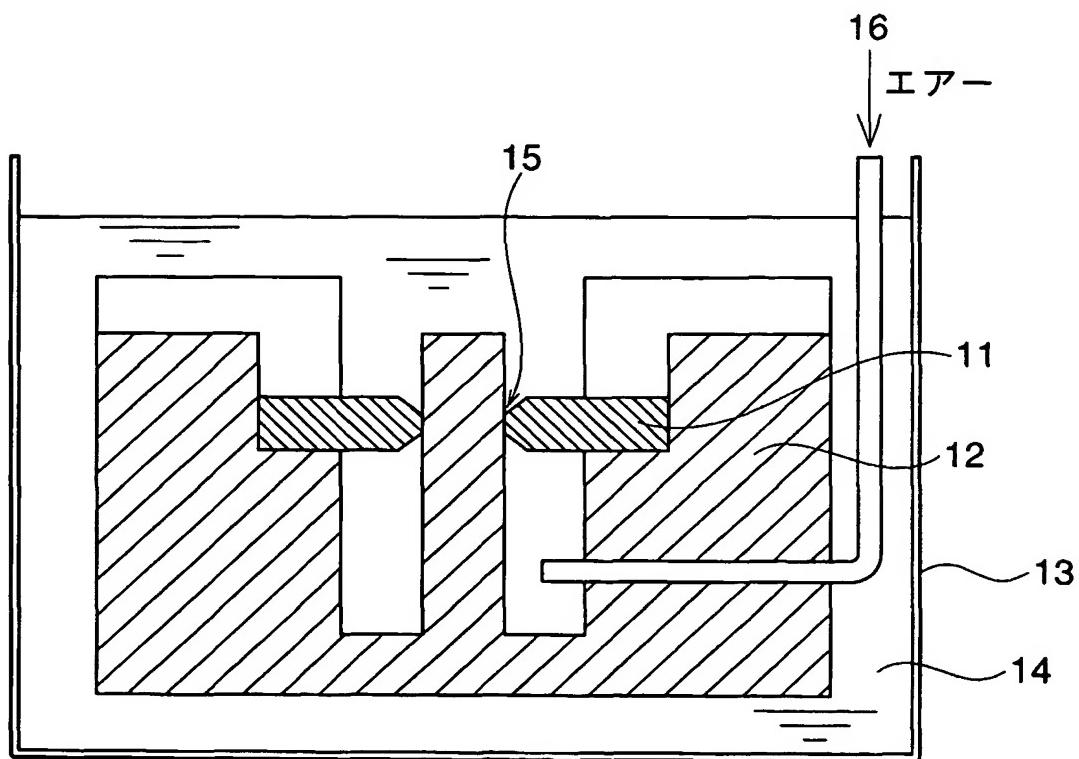


図 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13659

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/08, C08L83/04, C08K5/5419, C09K3/10, H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K3/10, H01M8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-35635 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Full description (Family: none)	1-15
X	WO 00/55251 A1 (Mitsui Chemicals, Ltd.), 21 September, 2000 (21.09.00), Full description & JP 2001-31812 A & JP 2001-31815 A & JP 2001-31816 A & JP 2001-31807 A & JP 2001-31789 A & JP 2001-31808 A & JP 2001-30809 A & JP 2001-31810 A & JP 2001-31811 A & JP 2001-31802 A & JP 2001-31813 A & JP 2001-31814 A & JP 2001-49057 A & EP 1088855 A1	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 March, 2003 (25.03.03)

Date of mailing of the international search report  
08 April, 2003 (08.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C08L23/08, C08L83/04, C08K5/5419, C09K3/10, H01M8/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K3/10, H01M8/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-35635 A(三井化学株式会社) 1999. 02. 09, 全明細書 (ファミリーなし)	1-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25.03.03

## 国際調査報告の発送日

08.04.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

三谷 祥子

4 J 9362



電話番号 03-3581-1101 内線 6855

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/55251 A1(三井化学株式会社) 2000.09.21, 全明細書 & JP 2001-31812 A & JP 2001-31815 A & JP 2001-31816 A & JP 2001-31807 A & JP 2001-31789 A & JP 2001-31808 A & JP 2001-31809 A & JP 2001-31810 A & JP 2001-31811 A & JP 2001-31802 A & JP 2001-31813 A & JP 2001-31814 A & JP 2001-49057 A & EP 1088855 A1	1-15